

(19) 日本国特許庁 (J P)

再公表特許 (A 1)

(11) 国際公開番号

W O 0 1 / 0 4 0 3 8 2

発行日 平成15年6月3日 (2003.6.3)

(43) 国際公開日 平成13年6月7日 (2001.6.7)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

C 0 9 B 23/00

C 0 9 B 23/00

L

M

B 4 1 M 5/26

G 1 1 B 7/24

5 1 6

G 1 1 B 7/24

5 1 6

B 4 1 M 5/26

Y

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 45 頁)

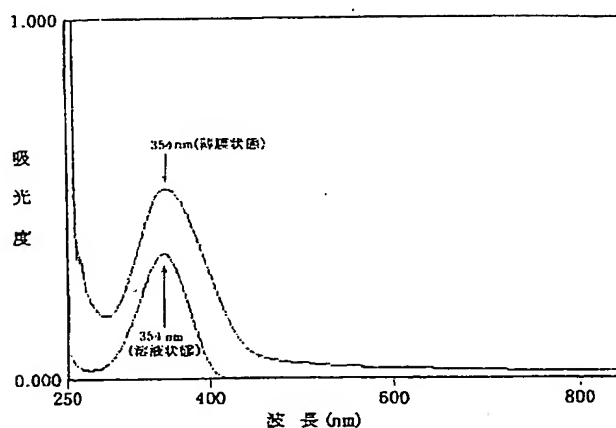
出願番号 特願2001-541126( P2001-541126)  
 (21) 国際出願番号 P C T / J P 0 0 / 0 8 2 9 8  
 (22) 国際出願日 平成12年11月24日 (2000.11.24)  
 (31) 優先権主張番号 特願平11-343211  
 (32) 優先日 平成11年12月2日 (1999.12.2)  
 (33) 優先権主張国 日本 (J P)  
 (81) 指定国 E P (A T, B E, C H, C Y, D E, D K, E S, F I, F R, G B, G R, I E, I T, L U, M C, N L, P T, S E, T R), J P, K R, U S

(71) 出願人 株式会社林原生物化学研究所  
 岡山県岡山市下石井1丁目2番3号  
 (72) 発明者 笠田 千秋  
 岡山県岡山市下石井1丁目2番3号 株式会社林原生物化学研究所内  
 (72) 発明者 河田 敏雄  
 岡山県岡山市下石井1丁目2番3号 株式会社林原生物化学研究所内  
 (72) 発明者 矢野 賢太郎  
 岡山県岡山市下石井1丁目2番3号 株式会社林原生物化学研究所内  
 (72) 発明者 安井 茂男  
 岡山県岡山市下石井1丁目2番3号 株式会社林原生物化学研究所内

(54) 【発明の名称】 スチリル色素

(57) 【要約】

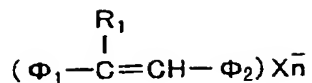
波長400 nm以下に吸収極大を有し、とりわけ、波長450 nm以下のレーザー光へ感度を有するスチリル色素、その色素を含んでなる光吸収剤及び光記録媒体、さらには、活性メチル基又は活性メチレン基のいずれかを有する含窒素複素環化合物の第四級アンモニウム塩とアルデヒド化合物とを反応させる工程を経由するスチリル色素の製造方法を提供する。



## 【特許請求の範囲】

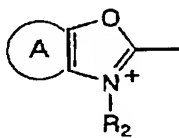
【請求項1】 一般式1で表されるスチリル色素。

一般式1：

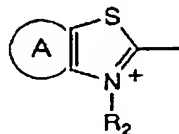


一般式1において、 $\Phi_1$ は一般式2乃至一般式8のいずれかで表される複素環を表す。 $\Phi_2$ は芳香環又は複素環を表し、それらの芳香環及び複素環は置換基を有していてもよい。 $R_1$ は水素原子か、あるいは、脂肪族炭化水素基、エーテル基、アシル基、ハロゲン基又はシアノ基を表し、それらの脂肪族炭化水素基、エーテル基及びアシル基は置換基を有していてもよい。 $X^-$ は適宜の対イオンを表し、 $n$ は、スチリル色素において、電荷の均衡を保つための $X^-$ の数である。

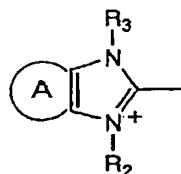
一般式2：



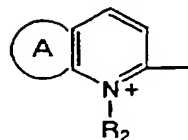
一般式3：



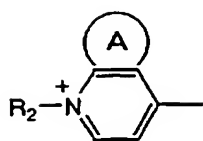
一般式4：



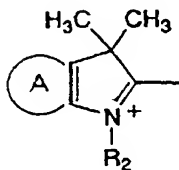
一般式5：



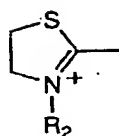
一般式6：



一般式 7 :



一般式 8 :



一般式 2 乃至一般式 7 を通じて、A は単環式又は多環式の芳香環若しくは複素環を表し、それらの芳香環及び複素環は置換基を有していてもよい。一般式 2 乃至一般式 7 において、A が存在しない場合には、その位置へ A におけると同様の置換基が結合していてもよい。一般式 2 乃至一般式 8 を通じて、R<sub>2</sub> は脂肪族炭化水素基を、また、R<sub>3</sub> は水素原子か、あるいは、R<sub>2</sub> と互いに同じか異なる脂肪族炭化水素基を表し、それらの脂肪族炭化水素基は置換基を有していてもよい。

【請求項 2】 一般式 1 において、φ<sub>2</sub> が含窒素複素環であって、その複素環がアンモニウム塩を形成している請求の範囲第 1 項に記載のスチリル色素。

【請求項 3】 対イオンが耐光性改善能ある有機金属錯体アニオンである請求の範囲第 1 項又は第 2 項に記載のスチリル色素。

【請求項 4】 波長 400 nm 以下に吸収極大を有する請求の範囲第 1 項、第 2 項又は第 3 項に記載のスチリル色素。

【請求項 5】 薄膜状態において波長 450 nm 以下の可視光を実質的に吸収する請求の範囲第 1 項、第 2 項、第 3 項又は第 4 項に記載のスチリル色素。

【請求項 6】 請求の範囲第 1 項乃至第 5 項のいずれかに記載のスチリル色素を含んでなる光吸収剤。

【請求項 7】 請求の範囲第 1 項乃至第 5 項のいずれかに記載のスチリル色素とともに、可視光に感度を有する他の有機色素化合物を 1 又は複数含んでなる請求の範囲第 6 項に記載の光吸収剤。

【請求項 8】 請求の範囲第 1 項乃至第 5 項のいずれかに記載のスチリル色素とともに、適宜の耐光性改善剤を 1 又は複数含んでなる請求の範囲第 6 項又は第 7 項に記載の光吸収剤。

【請求項 9】 薄膜状態において波長 450 nm 以下の可視光に感度を有する請求の範囲第 6 項、第 7 項又は第 8 項に記載の光吸収剤。

【請求項 10】 請求の範囲第 1 項乃至第 5 項のいずれかに記載のスチリル色素を含んでなる光記録媒体。

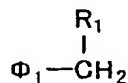
【請求項 11】 記録層において、請求の範囲第 1 項乃至第 5 項のいずれかに記載のスチリル色素とともに、可視光に感度を有する他の有機色素化合物を 1 又は複数含んでなる請求の範囲第 10 項に記載の光記録媒体。

【請求項 12】 記録層において、請求の範囲第 1 項乃至第 5 項のいずれかに記載のスチリル色素とともに、適宜の耐光性改善剤を 1 又は複数含んでなる請求の範囲第 10 項又は第 11 項に記載の光記録媒体。

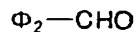
【請求項 13】 書込光として波長 450 nm 以下のレーザー光を用いる請求の範囲第 10 項、第 11 項又は第 12 項に記載の光記録媒体。

【請求項 14】 一般式 1 に対応する  $\phi_1$ 、及び  $R_1$  を有する一般式 9 で表される化合物と、一般式 1 に対応する  $\phi_2$  を有する一般式 10 で表される化合物とを反応させる工程を経由する請求の範囲第 1 項乃至第 5 項のいずれかに記載のスチリル色素の製造方法。

一般式 9 :



一般式 10 :



## 【発明の詳細な説明】

## 技術分野

この発明は有機色素化合物に関するものであって、とりわけ、波長400nm以下に吸収極大を有するスチリル色素に関するものである。

## 背景技術

マルチメディア時代の到来に伴い、CD-R（コンパクトディスクを利用する追記型メモリ）やDVD-R（デジタルビデオディスクを利用する追記型メモリ）などの光記録媒体が脚光を浴びている。現行の光記録媒体の多くは、テルル、セレン、ロジウム、炭素、硫化水素などの無機物を用いて記録層を構成する無機系光記録媒体と、有機色素化合物を主体とする光吸収剤により記録層を構成する有機系光記録媒体に大別される。

このうち、有機系光記録媒体は、通常、ポリメチン系色素を2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロパノール（以下、「TFP」と略記する。）などの有機溶剤へ溶解し、溶液をポリカーボネートの基板へ塗布し、乾燥して記録層を形成した後、金、銀、銅などの金属による反射層及び紫外線硬化樹脂などによる保護層を順次密着させて形成することによって作製される。有機系光記録媒体は、無機系のものと比較して、読取光や自然光などの環境光によって記録層が変化し易いという欠点はあるものの、光吸収剤を溶液にして直接基板へ塗布することによって記録層を構成し得ることから、光記録媒体を低廉に作製できる利点がある。加えて、有機系光記録媒体は、有機物を主体に構成されるので、湿気や海水にさらされる環境下でも腐食し難い利点があることと、有機系光記録媒体の1種である熱変形型光記録媒体の出現によって、所定のフォーマットで光記録媒体へ記録された情報を市販の読取専用装置を用いて読み取れるようになったことから、今や廉価な光記録媒体の主流になりつつある。

有機系光記録媒体における緊急の課題は、マルチメディア時代に対応するためのさらなる高密度化である。現在、斯界において鋭意推進されている高密度化の研究は、主として、書込光の波長を現行の635乃至650nmから450nm以下に短波長化することによって、DVD-Rにおける片面当りの記録容量を4.7GBから15GB以上に増大することを目指している。斯かる高密度光記録

媒体は、通常のテレビジョン並の画質の動画であれば6時間分、高品位テレビジョン並の高画質であっても2時間分の記録が可能となる。しかしながら、現行の光記録媒体に用いられている有機色素化合物は、そのほとんどが波長450nm以下の可視光に適応しないことから、現状のままでは各方面で希求されている高密度化の要請に応じられないこととなる。

斯かる状況に鑑み、この発明の課題は、波長400nm以下に吸収極大を有し、かつ、薄膜状態において波長450nm以下の可視光を実質的に吸収する有機色素化合物とその用途を提供することにある。

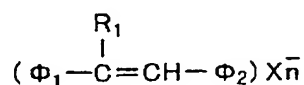
#### 発明の開示

本発明者が鋭意研究し、検索したところ、活性メチル基又は活性メチレン基のいずれかを有する含窒素複素環化合物の第四級アンモニウム塩と、アルデヒド化合物とを反応させる工程を経由して得られる特定のスチリル色素（以下、「スチリル色素」と呼称する。）は、波長400nm以下に吸収極大を有し、波長400nm付近の可視光を実質的に吸収することを見出した。斯かるスチリル色素のうちでも、薄膜状態において波長450nm以下の可視光を実質的に吸収するのは、光記録媒体において、波長450nm以下のレーザー光を照射することによって極めて微小なピットを高密度に形成することを確認した。この発明は新規なスチリル色素の創製と、その産業上有用な諸特性の発見に基づくものである。

#### 発明を実施する最良の形態

この発明は、一般式1で表されるスチリル色素に関するものである。

一般式1：

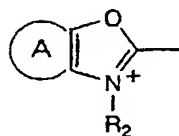


一般式1において、 $R_1$ は水素原子か、あるいは、脂肪族炭化水素基、エーテル基、アシル基、ハロゲン基又はシアノ基を表す。 $R_1$ における脂肪族炭化水素基としては、炭素数6まで、通常、炭素数1乃至5の、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert-ペンチル基などが、エーテル基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ

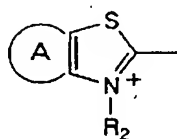
基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ベントキシ基、フェノキシ基などが、アシル基としては、例えば、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、tert-ブチリル基、ベンゾイル基、o-トルオイル基、m-トルオイル基、p-トルオイル基などが、また、ハロゲン基としては、例えば、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基などが挙げられる。斯かる脂肪族炭化水素基、エーテル基及びアシル基における水素原子は、その1又は複数が、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基などの短鎖長脂肪族炭化水素基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基などの短鎖長エーテル基、さらには、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基などのハロゲン基によって置換されていてもよい。

一般式1において、 $\phi$ は一般式2乃至一般式8のいずれかで表される複素環を表す。

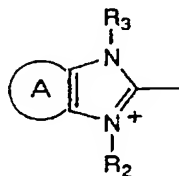
一般式2：



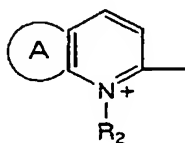
一般式3：



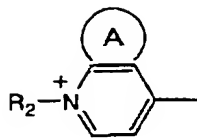
一般式4：



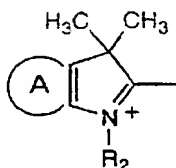
一般式5：



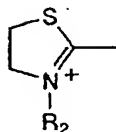
一般式 6 :



一般式 7 :



一般式 8 :



一般式 2 乃至一般式 7 を通じて、A は単環式又は多環式の芳香環若しくは複素環を表し、個々の芳香環としては、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環などが、また、複素環としては、例えば、ピリジン環、キノリン環、キノキサリン環などが挙げられる。斯かる芳香環及び複素環は、例えば、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基などのハロゲン基、メチル基、トリフルオロメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基などの短鎖長脂肪族炭化水素、メトキシ基、トリフルオロメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、tert-ブトキシ基などの短鎖長エーテル基、メチルアミノスルホニル基、ジメチルアミノスルホニル基、エチルアミノスルホニル基、ジエチルアミノスルホニル基、プロピルアミノスルホニル基、ジプロピルアミノスルホニル基、ブチルアミノスルホニル基、ジブチルアミノスルホニル基などのアルキルアミノスルホニル基、フェニル基、ビフェニル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、キシリル基、メシチル基、o-クメニル基、m-クメニル基、p-クメニル基、ナフチル基などの芳香族炭化水素基、メトキシカルボニル基、トリフルオロメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、アセト



キシ基、トリフルオロアセトキシ基、ベンゾイルオキシ基などのエステル基、さらには、ニトロ基、シアノ基、カルボキシ基、スルホ基などを1又は複数有していてもよい。なお、一般式2乃至一般式7において、Aが存在しない場合には、その位置へAにおけると同様の置換基が1又は複数結合していてもよい。

一般式2乃至一般式8を通じて、R<sub>2</sub>は脂肪族炭化水素基を表し、個々の脂肪族炭化水素基としては、炭素数8まで、通常、炭素数6以下の、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、イソプロペニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、2-プロピニル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、2-ブテニル基、2-ブチニル基、1,3-ブタジエニル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、2-ペンテニル基、2-ペンチニル基、2-ペンテン-4-イニル基、ヘキシル基、イソヘキシル基などが挙げられる。斯かる脂肪族炭化水素基は置換基を1又は複数有していてもよく、個々の置換基としては、例えば、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基などのハロゲン基、メトキシ基、トリフルオロメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ベンジルオキシ基、フェノキシ基などのエーテル基、メトキシカルボニル基、トリフルオロメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、アセトキシ基、トリフルオロアセトキシ基、ベンゾイルオキシ基などのエステル基、カルボキシ基、スルホ基、ヒドロキシ基、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基などのアミド基、フェニル基、ビフェニリル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、キシリル基、メシチル基、o-クメニル、m-クメニル基、p-クメニル基、ナフチル基などの芳香族炭化水素基、2-ピリジル基、2-キノリル基、2-テトラヒドロピラニル基、2,2-ジメチル-1,3-ジオキサラン-4-イル基、1,3-ジオキサラン-2-イル基、3,5-ジメチル-イソオキサゾール-4-イル基、3-ピペリジニル基、ピペリジノ基、モルホリノ基、1-ピペラジニル基、ピロリジン-1-イル基、1-メチル-2-ピロリジニル基、2-ベンゾイミダゾリル基、5-ウラシル基、ベンゾトリアゾール-1-イル基などの複素環基が挙げられる。

一般式 4 において、 $R_1$  は水素原子か、あるいは、 $R_2$  と互いに同じか異なる脂肪族炭化水素基を表す。代表的な脂肪族炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基などの短鎖長脂肪族炭化水素基であり、それらの脂肪族炭化水素基は、例えば、メトキシ基、トリフルオロメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、tert-ブトキシ基などのエーテル基、メトキシカルボニル基、トリフルオロメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、アセトキシ基、トリフルオロアセトキシ基、ベンゾイルオキシ基などのエステル基、フェニル基、ortho-リル基、meta-リル基、para-リル基、キシリル基、メシチル基、ortho-メニル基、meta-メニル基、para-メニル基、ニトロフェニル基などの芳香族炭化水素基を 1 又は複数有していてもよい。

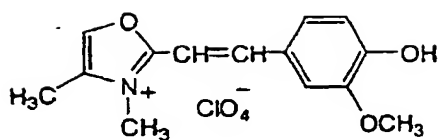
さらに、一般式 1 において、 $\phi_2$  は環内に窒素原子を 1 又は複数含むことがある、例えば、ベンゼン環、ピリジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、ナフタレン環、キノリン環、キノキサリン環などの単環式又は多環式の芳香環若しくは複素環を表す。それらの芳香環及び複素環は置換基を 1 又は複数有していてもよく、個々の置換基としては、例えば、炭素数 8 まで、通常、炭素数 1 乃至 6 の、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert-ペンチル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基などの脂肪族炭化水素基、メトキシ基、トリフルオロメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、tert-ブトキシ基などの短鎖長エーテル基、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基などのアミド基、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基などのハロゲン基、さらには、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、スルホ基、カルボキシ基などが挙げられる。 $\phi_2$  が含窒素複素環である場合、その窒素原子に、例えば、 $\phi_1$  における  $R_2$  と同様の脂肪族炭化水素基が結合してアンモニウム塩を形成していてもよい。また、 $\phi_2$  が置換基として二つのヒドロキシ基を有し、それらが  $\phi_2$  における隣接する炭素へ結合している場合、それらのヒドロキ

シ基は、例えば、ホルマリンなどのオキソ化合物と反応してジオキソール環などの環状構造を形成していてもよい。

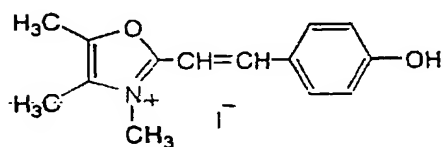
一般式 1 における  $X^-$  は適宜の対イオンを表し、通常、弗素イオン、塩素イオン、臭素イオン、沃素イオン、過塩素酸イオン、過沃素酸イオン、六弗化リン酸イオン、六弗化アンチモン酸イオン、六弗化錫酸イオン、リン酸イオン、硼弗化水素酸イオン、四弗硼素酸イオンなどの無機酸イオン、チオシアン酸イオン、ベンゼンスルホン酸イオン、ナフタレンスルホン酸イオン、ナフタレンジスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、アルキルスルホン酸イオン、ベンゼンカルボン酸イオン、アルキルカルボン酸イオン、トリハロアルキルカルボン酸イオン、アルキル硫酸イオン、トリハロアルキル硫酸イオン、ニコチン酸イオン、テトラシアノキノジメタンイオンなどの有機酸イオン、さらには、アゾ系、ビスフェニルジチオール系、チオカテコールキレート系、チオビスフェノレートキレート系、ビスジオール- $\alpha$ -ジケトン系などの有機金属錯体イオンなどから選択される。なお、 $n$  は、スチリル色素において、電荷の均衡を保つための  $X^-$  の数であって、通常、1 又は 2 から選ばれる整数である。

この発明は上記のごとき構造を有するスチリル色素に関するものであって、とりわけ、波長 400 nm 以下に吸収極大を有するスチリル色素、望ましくは、薄膜状態において波長 450 nm 以下の可視光を実質的に吸収するスチリル色素を対象とするものである。斯かるスチリル色素の具体例としては、例えば、化学式 1 乃至化学式 60 で表されるものが挙げられる。これらは、いずれも、波長 400 nm 以下に吸収極大を有し、400 nm 付近の可視光を実質的に吸収するので、斯かる可視光を吸収する有機化合物が必要とされる諸分野において多種多様の用途を有する。斯かるスチリル色素のうちでも、薄膜状態において波長 450 nm 以下の可視光を実質的に吸収するもの、とりわけ、吸収極大の長波長側で斯かる可視光を吸収するものは、書込光として波長 450 nm 以下のレーザー光を用いる、例えば、次世代 DVD-R などの高密度光記録媒体の記録層を構成する材料として極めて有用である。

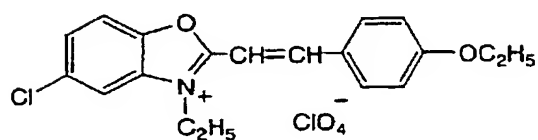
化学式 1 :



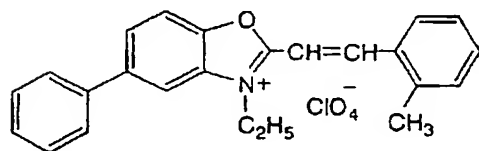
化学式 2 :



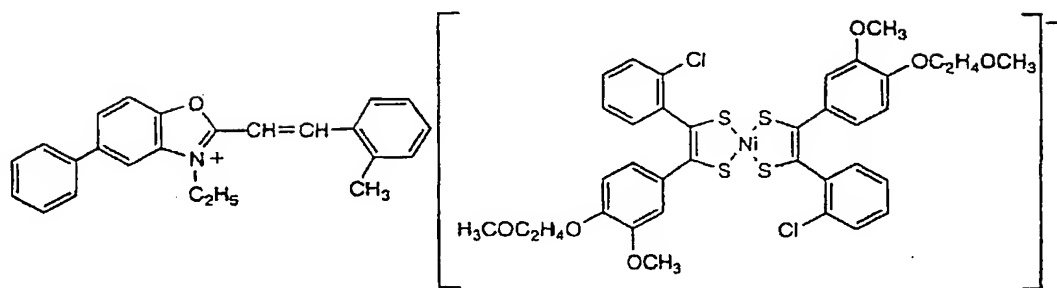
化学式 3 :



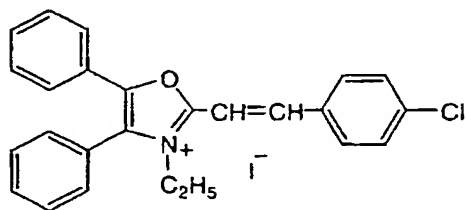
化学式 4 :



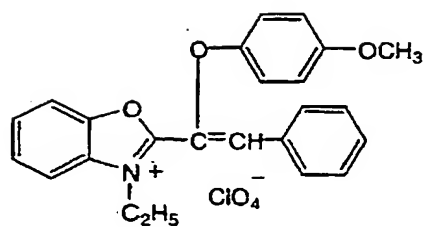
化学式 5 :



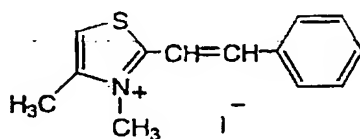
化学式 6 :



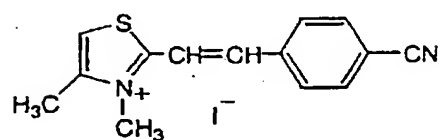
化学式 7 :



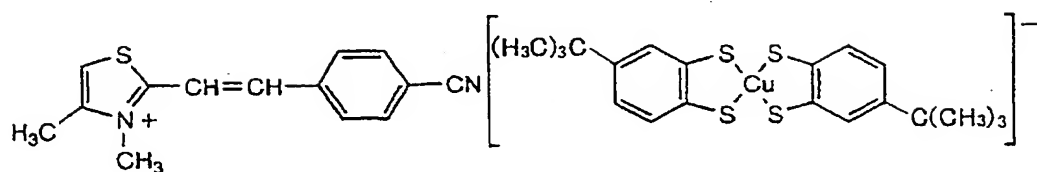
化学式 8 :



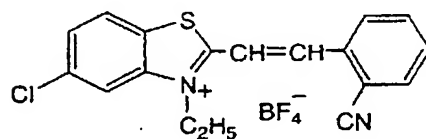
化学式 9 :



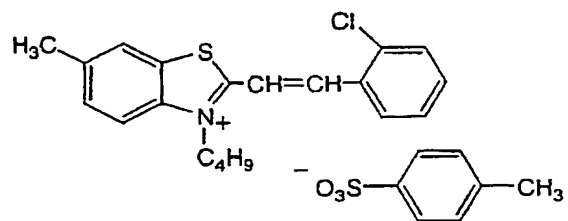
化学式 10 :



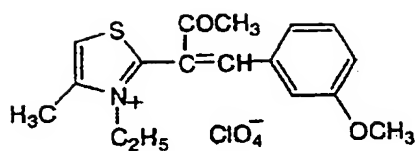
化学式 11 :



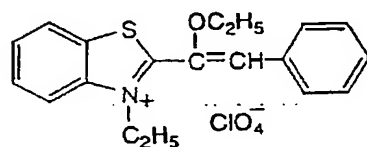
化学式 12 :



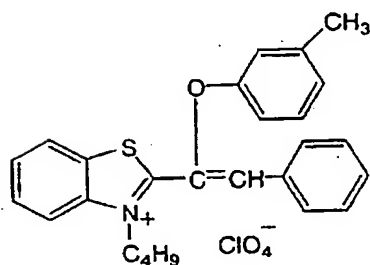
化学式 13 :



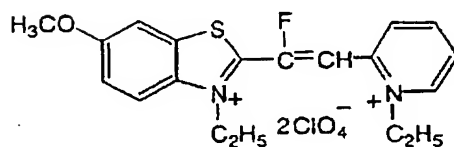
化学式 14 :



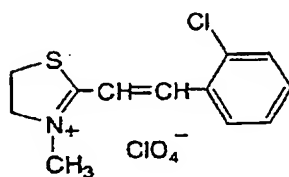
化学式 15 :



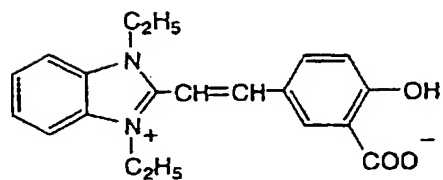
化学式 16 :



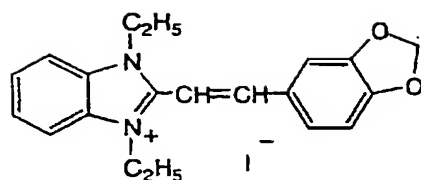
化学式 17 :



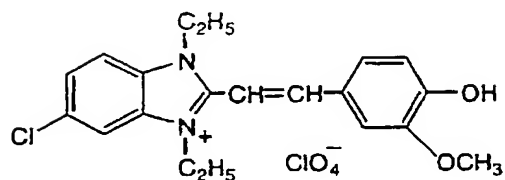
化学式 18 :



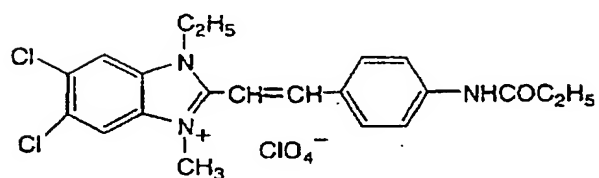
化学式 19 :



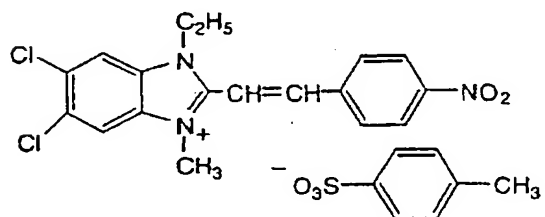
化学式 20 :



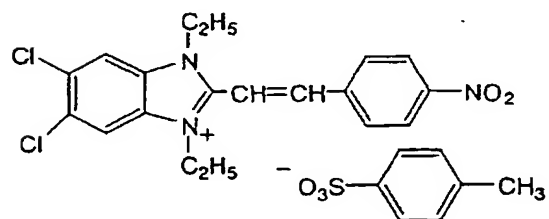
化学式 21 :



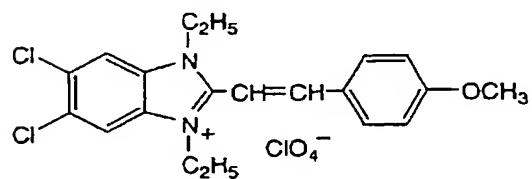
化学式 22 :



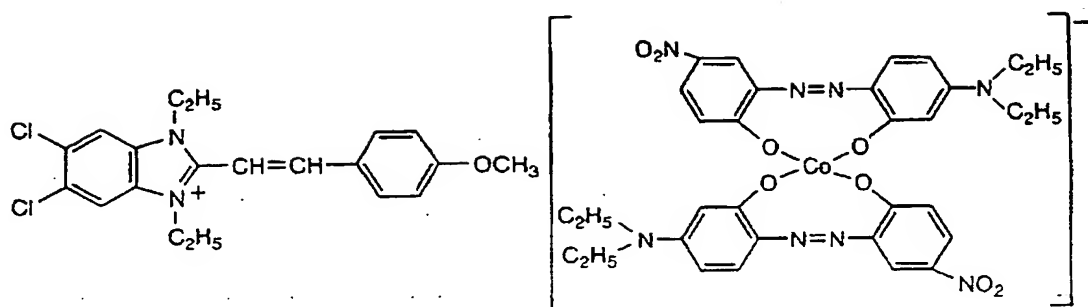
化学式 23 :



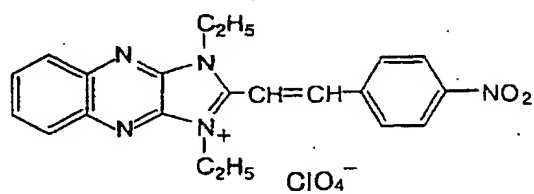
化学式 24 :



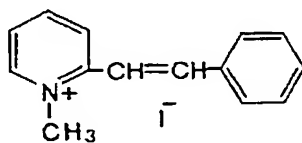
化学式 2 5 :



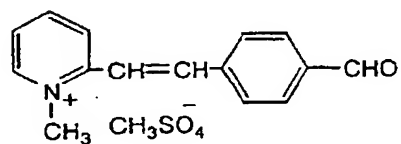
化学式 2 6 :



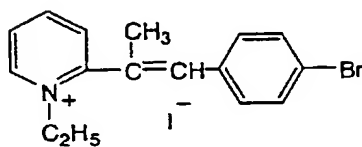
化学式 2 7 :



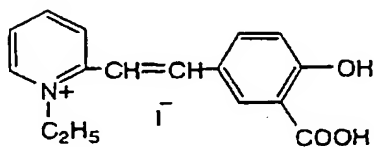
化学式 2 8 :



化学式 2 9 :

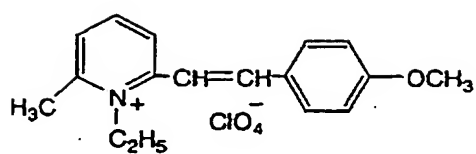


化学式 3 0 :

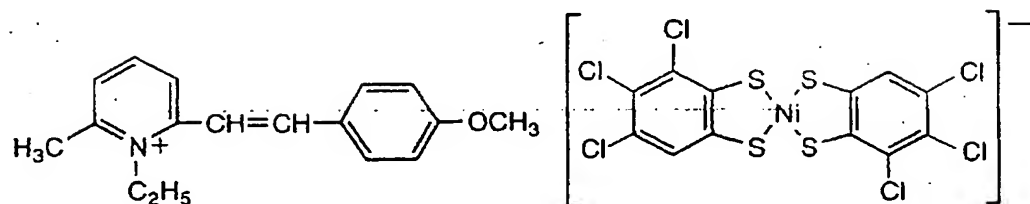


化学式 3 1 :

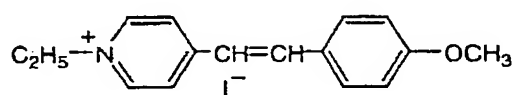




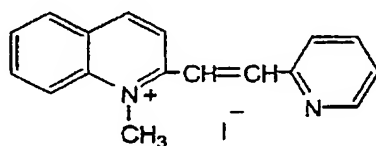
化学式 3 2 :



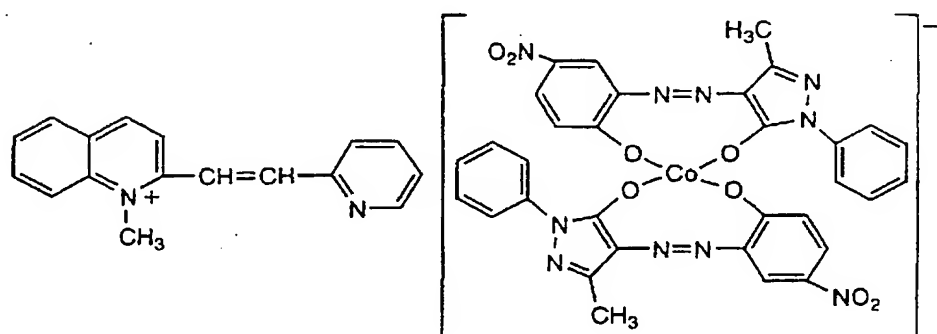
化学式 3 3 :



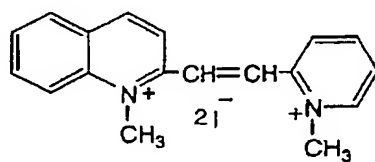
化学式 3 4 :



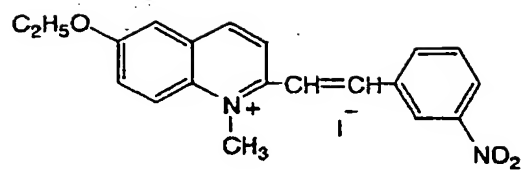
化学式 3 5 :



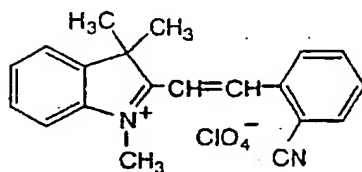
化学式 3 6 :



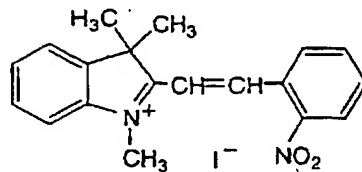
化学式 3 7 :



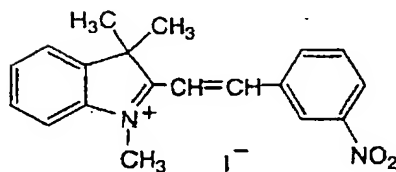
化学式 3 8 :



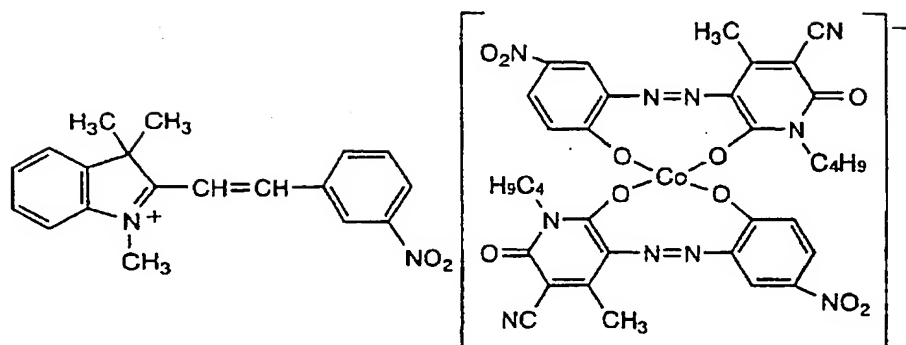
化学式 3 9 :



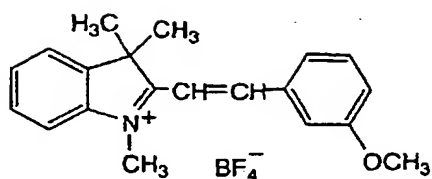
化学式 4 0 :



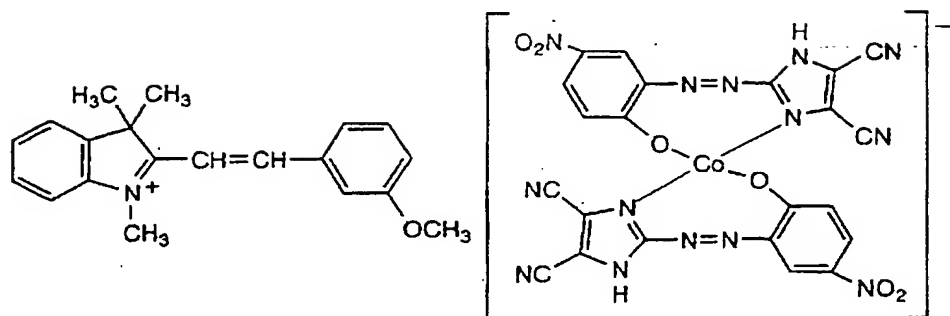
化学式 4 1 :



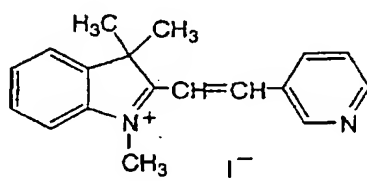
化学式 4 2 :



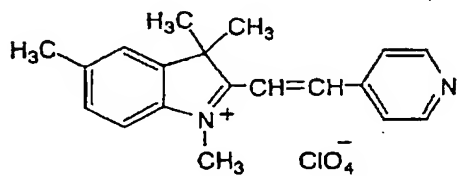
化学式 4 3 :



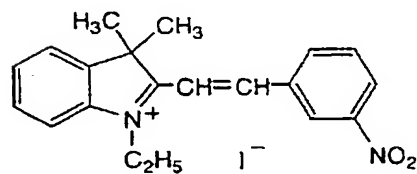
化学式 4 4 :



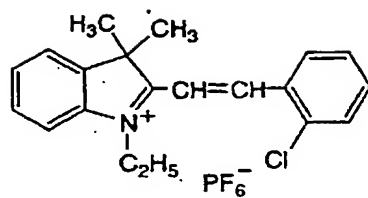
化学式 4 5 :



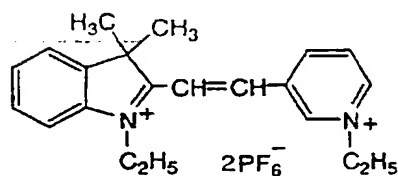
化学式 4 6 :



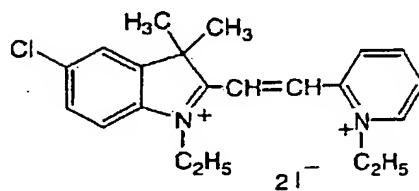
化学式 4 7 :



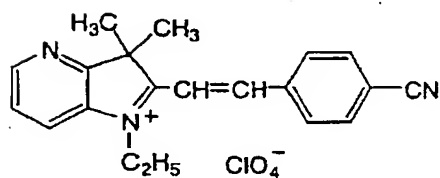
化学式 48 :



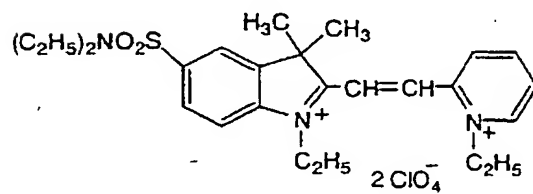
化学式 49 :



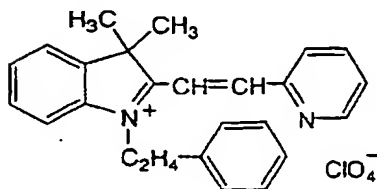
化学式 50 :



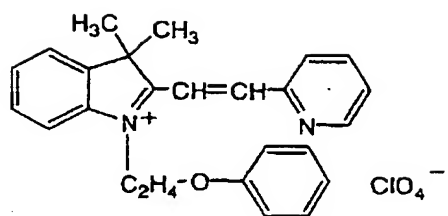
化学式 51 :



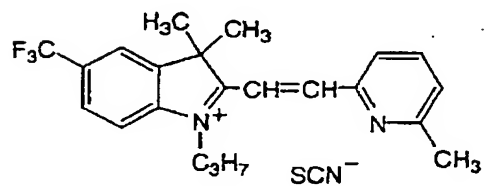
化学式 52 :



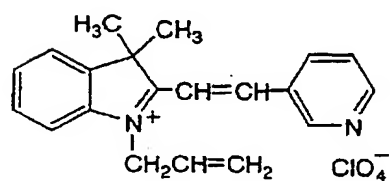
化学式 5 3 :



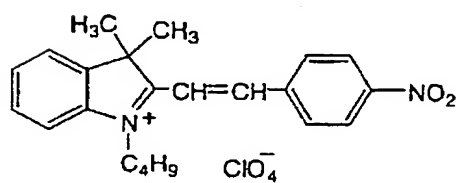
化学式 5 4 :



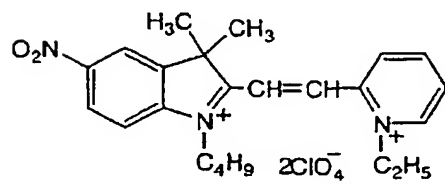
化学式 5 5 :



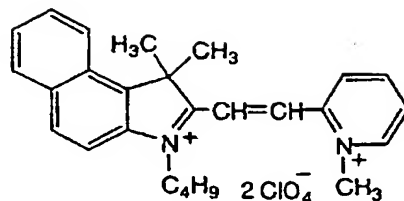
化学式 5 6 :



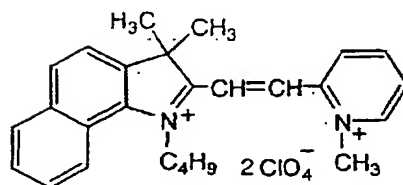
化学式 5 7 :



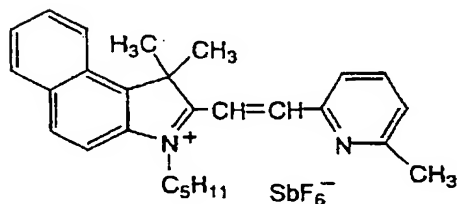
化学式 5 8 :



化学式 5.9 :

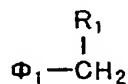


化学式 6.0 :

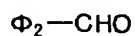


この発明のスチリル色素は種々の方法で調製することができる。経済性を重視するのであれば、活性メチル基又は活性メチレン基のいずれかを有する含窒素複素環化合物の第四級アンモニウム塩とアルデヒド化合物とを反応させる方法が好適であり、この方法によるときには、例えば、一般式 1 に対応する  $\phi_1$ 、及び  $R$ 、を有する一般式 9 で表される化合物と、一般式 1 に対応する  $\phi_2$  を有する一般式 10 で表される化合物とを反応させることによって、この発明のスチリル色素が好収量で得られる。

一般式 9 :



一般式 10 :



具体的には、例えば、反応容器に一般式 9 及び一般式 10 で表される化合物をそれぞれ適量とり（通常等モル前後）、必要に応じて、適宜溶剤に溶解し、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸

水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、アンモニア、トリエチルアミン、ピペリジン、ピリジン、ピロリジン、アニリン、N, N-ジメチルアニリン、N, N-ジエチルアニリン、N-メチルピロリドンなどの塩基性化合物、塩酸、硫酸、硝酸、メタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、酢酸、無水酢酸、無水プロピオン酸、トリフルオロ酢酸、トリフルオロスルホン酸などの酸性化合物、塩化アルミニウム、塩化亜鉛、四塩化錫、四塩化チタンなどのルイス酸性化合物を適量加えた後、加熱還流などにより加熱・攪拌しながら周囲温度か周囲温度を上回る温度で反応させる。

溶剤としては、例えば、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、オクタン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの炭化水素類、四塩化炭素、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタン、1, 2-ジブromoエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、クロロベンゼン、ブromoベンゼン、 $\alpha$ -ジクロロベンゼンなどのハロゲン化物、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、イソブチルアルコール、イソペンチルアルコール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、フェノール、ベンジルアルコール、クレゾール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリンなどのアルコール類及びフェノール類、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1, 4-ジオキサン、アニソール、1, 2-ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジシクロヘキシル-18-クラウン-6、メチルカルビトール、エチルカルビトールなどのエーテル類、フルフラール、アセトン、エチルメチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、酢酸、無水酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、無水プロピオン酸、酢酸エチル、炭酸ブチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ヘキサメチル燐酸トリアミド、燐酸トリメチルなどの酸及び酸誘導体、アセトニトリル、プロピオニトリル、スグシノニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル類、ニトロメタン、ニトロベンゼンなどのニトロ化合物、ジメチルスルホキシド、スルホランなど

の含硫化合物、水などが挙げられ、必要に応じて、これらは適宜組合せて用いられる。

溶剤を用いる場合、一般に、溶剤の量が多くなると反応の効率が低下し、反対に、少なくなると、均一に加熱・攪拌するのが困難になったり、副反応が起こり易くなる。したがって、溶剤の量を重量比で原料化合物全体の100倍まで、通常、5乃至50倍の範囲にするのが望ましい。原料化合物の種類や反応条件にもよるけれども、反応は10時間以内、通常、0.5乃至5時間で完結する。反応の進行は、例えば、薄層クロマトグラフィー、ガスクロマトグラフィー、高速液体クロマトグラフィーなどの汎用の方法によってモニターすることができる。反応が完結したら、必要に応じて、反応混合物のまま、通常のカイオン交換反応に供することによって所望のカイオンを有するこの発明のステリル色素を得る。化学式1乃至化学式60で表されるステリル色素は、いずれも、斯かる方法によって所望量を得ることができる。ちなみに、一般式9及び一般式10で表される化合物は、いずれも、ステリル色素における環状核を形成するための汎用の方法に準じて調製することができる。

斯くして得られるステリル色素は、用途によっては反応混合物のまま用いられることもあるが、通常、使用に先立って、例えば、溶解、抽出、分液、傾斜、濾過、濃縮、薄層クロマトグラフィー、カラムクロマトグラフィー、ガスクロマトグラフィー、高速液体クロマトグラフィー、蒸留、結晶化、昇華などの類縁化合物を精製するための汎用の方法により精製され、必要に応じて、これらの精製方法は組合せて適用される。この発明のステリル色素をDVD-Rなどの光記録媒体や色素レーザーへ用いる場合には、使用に先立って、ステリル色素を蒸留、結晶化及び／又は昇華などの方法によって精製しておくのが望ましい。

さて、この発明でいう光吸収剤とは、斯かるステリル色素の1又は複数を含んでなり、かつ、それらのステリル色素が有する波長400nm付近の可視光を実質的に吸収するという性質を利用する光吸収剤全般を包含するものであって、光吸収剤の組成や理化学的形態は問わない。したがって、この発明の光吸収剤はステリル色素からなるものであっても、ステリル色素とともに、用途に応じたそれ以外の成分を1又は複数含んでなるものであってもよい。この発明の光吸収剤を



有利に用い得る分野の一つは光記録媒体の分野であって、斯かる分野において、この発明の光吸収剤は高密度光記録媒体、とりわけ、書込光として波長450nm以下のレーザー光を用いる光記録媒体の記録層を構成するための材料として好適である。この発明の光吸収剤を光記録媒体へ用いる場合には、この発明の目的を逸脱しない範囲で、スチリル色素とともに、必要に応じて、例えば、可視光に感度を有する他の有機色素化合物を含んでなる光吸収剤、耐光性改善剤、バインダー、分散剤、難燃剤、滑剤、帯電防止剤、界面活性剤、熱干渉防止剤、可塑剤、発色剤、顕色剤、溶解剤などの光記録媒体へ用いられる汎用の材料を1又は複数含有せしめてもよい。

そこで、この発明による光吸収剤の用途につき、有機系光記録媒体（有機熱変形型光記録媒体）を例にとって説明すると、この発明のスチリル色素は斯かる光記録媒体へ用いるに際して特殊な処理や操作を必要としないことから、この発明による光記録媒体は通常の有機系光記録媒体に準じて作製することができる。例えば、この発明によるスチリル色素の1又は複数とともに、記録層における光反射率や光透過率を調節すべく、必要に応じて、可視光に感度を有する他の有機色素化合物の1又は複数を含むせしめ、さらに、汎用の耐光性改善剤、バインダー、分散剤、難燃剤、滑剤、帯電防止剤、界面活性剤、熱干渉防止剤、可塑剤などを1又は複数添加したうえで有機溶剤へ溶解し、溶液を噴霧法、浸漬法、ローラー塗布法、回転塗布法などにより基板の片面へ均一に塗布し、乾燥させることによって記録層となる光吸収剤による薄膜を形成した後、必要に応じて、書き込んだ情報の読取が可能な反射率、例えば、20%以上、望ましくは、30%以上になるように真空蒸着法、化学蒸着法、スパッタリング法、イオンブレーティング法などにより金、銀、銅、白金、アルミニウム、コバルト、錫、ニッケル、鉄、クロムなどの金属か、あるいは、汎用の有機系反射層用材による記録層へ密着する反射層を形成したり、傷、埃、汚れなどから記録層を保護する目的で、難燃剤、安定剤、帯電防止剤などを含有せしめた紫外線硬化樹脂や熱硬化樹脂などを塗布し、光照射するか加熱して硬化させることによって反射層へ密着する保護層を形成する。その後、必要に応じて、上述のようにして記録層、反射層及び保護層を形成した一对の基板を、例えば、接着剤、粘着シートなどにより保護層同士を

対向させて貼合せるか、あるいは、保護層に対して基板におけると同様の材料、形状の保護板を貼り付ける。

この発明によるスチリル色素と組合せて用いる他の有機色素化合物としては、それが可視光に感度を有し、この発明のスチリル色素と組合せて用いることによって光記録媒体における記録層の光反射率や光透過率を調節し得るものであるかぎり、特に制限がない。斯かる有機色素化合物としては、置換基を1又は複数有することあるモノメチン鎖又はジメチン鎖、トリメチン鎖、テトラメチン鎖、ペンタメチン鎖、ヘキサメチン鎖、ヘプタメチン鎖などのポリメチン鎖の両端に置換基を1又は複数有することある、互いに同じか異なるイミダゾリン環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、 $\alpha$ -ナフトイミダゾール環、 $\beta$ -ナフトイミダゾール環、インドール環、イソインドール環、インドレニン環、イソインドレニン環、ベンゾインドレニン環、ピリジノインドレニン環、オキサゾリン環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、ベンゾオキサゾール環、ピリジノオキサゾール環、 $\alpha$ -ナフトオキサゾール環、 $\beta$ -ナフトオキサゾール環、セレナゾリン環、セレナゾール環、ベンゾセレナゾール環、 $\alpha$ -ナフトセレナゾール環、 $\beta$ -ナフトセレナゾール環、チアゾリン環、チアゾール環、イソチアゾール環、ベンゾチアゾール環、 $\alpha$ -ナフトチアゾール環、 $\beta$ -ナフトチアゾール環、テルラゾリン環、テルラゾール環、ベンゾテルラゾール環、 $\alpha$ -ナフトテルラゾール環、 $\beta$ -ナフトテルラゾール環、さらには、アクリジン環、アントラセン環、イソキノリン環、イソピロール環、イミダノキサリン環、インダンジオン環、インダゾール環、インダリン環、オキサジアゾール環、カルバゾール環、キサンテン環、キナゾリン環、キノキサリン環、キノリン環、クロマン環、シクロヘキサンジオン環、シクロペンタンジオン環、シンノリン環、チオジアゾール環、チオオキサゾリドン環、チオフエン環、チオナフテン環、チオバルビツール酸環、チオヒダントイン環、テトラゾール環、トリアジン環、ナフタレン環、ナフチリジン環、ピペラジン環、ピラジン環、ピラゾール環、ピラゾリン環、ピラゾリジン環、ピラゾロン環、ピラン環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピリリウム環、ピロリジン環、ピロリン環、ピロール環、フェナジン環、フェナントリジン環、フェナントレン環、フェナントロリン環、フタラジン環、ブテリジン環、フ

ラザン環、フラン環、プリン環、ベンゼン環、ベンゾオキサジン環、ベンゾピラン環、モルホリン環、ロダニン環などの環状核が結合してなるシアニン色素、メロシアニン色素、オキソノール色素、アズレニウム色素、スクアリリウム色素、スチリル色素、ピリリウム色素、チオピリリウム色素、フェナントレン色素などのポリメチン系色素に加えて、アクリジン系、アザアヌレン系、アゾ系、アゾ金属錯体系、アントラキノ系、インジゴ系、インダンスレン系、オキサジン色素、キサンテン色素、ジオキサジン色素、チアジン系、チオインジゴ系、テトラピラポルフィラジン系、トリフェニルメチン系、トリフェニルチアジン系、ナフトキノ系、ピロメテン系、フタロシアニン系、ベンゾキノ系、ベンゾピラン系、ベンゾフラノン系、ポリフィリン系、ローダミン系の色素が挙げられ、必要に応じて、これらは適宜組合せて用いられる。なお、この発明のスチリル色素と組合せて用いられる有機色素化合物としては、薄膜状態において可視領域、とりわけ、波長400乃至850nmに吸収極大を有するものが望ましい。

耐光性改善剤としては、例えば、ニトロソジフェニルアミン、ニトロソアニリン、ニトロソフェノール、ニトロソナフトールなどのニトロソ化合物や、ビス[2-クロロ-3-メトキシ-4-(2-メトキシエトキシ)ジチオベンジル]ニッケル(商品名『NKX-1199』、株式会社林原生物化学研究所製造)などのジチオレート系金属錯体、ホルマザン金属錯体などの金属錯体が用いられ、必要に応じて、これらは適宜組合せて用いられる。望ましい耐光性改善剤は金属錯体を含んでなるものであり、特に望ましいのは特願平11-163036号明細書(発明の名称「ホルマザン金属錯体」)に開示されたホルマザン骨格における5位の位置にピリジン環を有し、かつ、3位の位置にピリジン環若しくはフラン環が結合してなるホルマザン化合物又はその互変異性体を配位子とする、例えば、ニッケル、亜鉛、コバルト、鉄、銅、パラジウムなどとの金属錯体を含んでなるものである。斯かる耐光性改善剤と併用するときには、この発明の光吸収剤の有機溶剤における溶解性を低下させたり、望ましい光特性を実質的に損なうことなく、読取光や自然光などの環境光への露光によるスチリル色素の劣化、退色、変色、変性などの望ましくない変化を効果的に抑制することができる。配合比としては、通常、スチリル色素1モルに対して、耐光性改善剤を0.01乃至5

モル、望ましくは、0.1乃至1モルの範囲で加減しながら含有せしめる。なお、耐光性改善剤は、必ずしも、この発明のスチリル色素から独立した別個の化合物である必要はなく、必要に応じて、適宜のスペーサーと、例えば、チタン、ジルコン、アルミニウムなどのアルコキシド又はシアレートか、あるいは、カルボニル化合物又はヒドロキシ化合物を配位子とするこれらの金属元素の錯体を架橋剤として用いることによって、特開平1-19355号公報、特開平5-139043号公報、特開平9-323478号公報、特開平10-6651号公報などに開示された耐光性改善能を有する汎用のアゾ系、ビスフェニルジチオール系、フェニルジチオール系、チオカテコールキレート系、チオビスフェノレートキレート系、ビスジチオール- $\alpha$ -ジケトン系の有機金属錯体アニオンなどとの塩、錯体又は複合体を形成させてもよい。

この発明のスチリル色素は諸種の有機溶剤において実用上全く差し支えない溶解性を発揮するので、この発明の光吸収剤を基板へ塗布するための有機溶剤にも特に制限がない。したがって、この発明による光記録媒体の作製にあつては、例えば、光記録媒体の作製に頻用されるTFPか、あるいは、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの炭化水素類、四塩化炭素、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、1,2-ジブromoエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、クロロベンゼン、ブromoベンゼン、 $\alpha$ -ジクロロベンゼンなどのハロゲン化合物、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、2,2,2-トリフルオロエタノール、ブタノール、イソブタノール、イソペンタノール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、2-メトキシエタノール（メチルセロソルブ）、2-エトキシエタノール（エチルセロソルブ）、フェノール、ベンジルアルコール、クレゾール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン、ジアセトンアルコールなどのアルコール類及びフェノール類、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1,4-ジオキサン、アニソール、1,2-ジメトキシエタン、ジシクロヘキシル-18-クラウン-6、メチルカルビトール、エチルカルビトールなどのエーテル類、フルフラール、アセトン、1,3-ジアセチルアセトン、エチルメチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、酢酸エチ

ル、酢酸ブチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、燐酸トリメチルなどのエステル類、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ヘキサメチル燐酸トリアミドなどのアミド類、アセトニトリル、プロピオニトリル、スクシノニトリルなどのニトリル類、ニトロメタン、ニトロベンゼンなどのニトロ化合物、エチレンジアミン、ピリジン、ピペリジン、モルホリン、N-メチルピロリドンなどのアミン類、ジメチルスルホキシド、スルホランなどの含硫化合物をはじめとするTFP以外の汎用の有機溶剤から選択し、必要に応じて、これらを適宜混合して用いる。

とりわけ、この発明のスチリル色素は、例えば、TFPやメチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジアセトンアルコールなどの蒸発し易い有機溶剤における溶解度が大きいので、斯かる溶剤へこの発明の光吸収剤を溶解し基板へ塗布しても、乾燥後、色素の結晶が出現したり、記録層の膜厚や表面が不均一になることがない。また、この発明で用いるスチリル色素の多くは、非ハロゲン溶剤である、例えば、メチルセロソルブ、エチルセロソルブなどのセロソルブ類、さらに、ジアセトンアルコールなどのアルコール類、エチルメチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類において良好な溶解性を発揮する。この発明のスチリル色素を斯かる非ハロゲン溶剤へ溶解して基板へ塗布するときには、溶剤によって基板を傷めたり、環境を汚染し難い実益がある。

基板も汎用のものでよく、通常、圧出成形法、射出成形法、圧出射出成形法、フォトリソ法（2P法）、熱硬化一体成形法、光硬化一体成形法などにより適宜の材料を最終用途に応じて、例えば、直径12cm、厚さ0.1乃至1.2mmのディスク状に成形し、これを単板で用いるか、あるいは、粘着シートや接着材などにより適宜貼合せて用いる。基板の材料としては、実質的に透明で、波長350乃至800nmの範囲で80%以上、望ましくは、90%以上の光透過率を有するものであれば、原理上、材質は問わない。個々の材料としては、例えば、ガラス、セラミックのほかに、ポリアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリスチレン（スチレン共重合体）、ポリメチルペンテン、ポリエステル、ポリオレフィン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリス

ルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、ポリカーボネート・ポリスチレンーアロイ、ポリエステルカーボネート、ポリフタレートカーボネート、ポリカーボネートアクリレート、非晶性ポリオレフィン、メタクリレート共重合物、ジアリルカーボネートジエチレングリコール、エポキシ樹脂、フェノール樹脂などのプラスチックが用いられ、通常、ポリカーボネート系やアクリル系のものが頻用される。プラスチック製基板の場合、同期信号並びにトラック及びセクターの番地を表示する凹部は、通常、成形の際にトラック内周へ転写される。その凹部は、形状については特に制限はないものの、平均幅が0.3乃至0.8  $\mu\text{m}$ の範囲になるように、また、深さが50乃至150 nmの範囲になるようにするのが望ましい。

この発明によるスチリル色素は、粘度を勘案しながら、前述のごとき有機溶剤における濃度0.5乃至5% (w/w) の溶液にして、乾燥後の記録層の厚みが10乃至1,000 nm、望ましくは、50乃至300 nmになるように基板へ均一に塗布される。溶液の塗布に先立って、基板の保護や接着性の改善などを目的に、必要に応じて、基板に下引層を設けてもよく、下引層の材料としては、例えば、イオノマー樹脂、ポリアミド樹脂、ビニル系樹脂、天然樹脂、シリコン、液状ゴムなどの高分子物質が挙げられる。バインダーを用いる場合には、ニトロセルロース、燐酸セルロース、硫酸セルロース、酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、パルミチン酸セルロース、酢酸・プロピオン酸セルロースなどのセルロースエステル類、メチルセルロース、エチルセルロース、プロピルセルロース、ブチルセルロースなどのセルロースエーテル類、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアセタール、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンなどのビニル樹脂、スチレンーブタジエンコポリマー、スチレンーアクリロニトリルコポリマー、スチレンーブタジエンーアクリロニトリルコポリマー、塩化ビニルー酢酸ビニルコポリマー、無水マレイン酸共重合体などの共重合樹脂、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリアクリルアミド、ポリアクリロニトリルなどのアクリル樹脂、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル樹脂、ポリエチレン、塩素化

ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン類をはじめとするポリマーが単独又は組合せて、重量比で、光吸収剤の0.01乃至10倍用いられる。

この発明による光記録媒体の使用方法について説明すると、この発明によるDVD-Rなどの高密度光記録媒体は、例えば、青色域又は青紫色域で発振するInN系、GaN系、InGaN系、InAlGaN系、InGaAs系、BiInN系、InGaNP系、InP系、GaP系、GaAsP系、SiC系の半導体レーザー素子か、あるいは、赤色域で発振する、例えば、AlGaAs系の半導体レーザー素子へ第二高調波発生機構を設けてなる分布帰還型レーザーなどによる波長450nm以下のレーザー光、とりわけ、波長350乃至450nmのレーザー光を用いて諸種の情報を高密度に書き込むことができる。読取には、書込におけると同様の波長か、あるいは、書込光よりやや短波長か長波長のレーザー光を用いる。書込、読取の際のレーザー出力について言えば、この発明の光吸収剤と組合せて用いる耐光性改善剤の種類と配合量、さらには、書込速度にもよるけれども、この発明による光記録媒体においては、情報を書き込むときのレーザー出力は、ピットが形成されるエネルギーの閾値を越えて比較的強めに、一方、書き込まれた情報を読み取る際の出力は、その閾値を下回って比較的弱めに設定するのが望ましい。一般的には、5mWを上回る出力、通常、10乃至50mWの範囲で書き込み、読取は5mW以下の出力、通常、0.1乃至5mWの範囲で加減する。記録された情報は、光ピックアップにより、光記録媒体の記録面におけるピットとピットが形成されていない部分の反射光量又は透過光量の変化を検出することによって読み取る。

斯くして、この発明による光記録媒体においては、発振波長450nm以下のレーザー素子を用いることによって、現行のDVD-Rにおける0.74 $\mu$ mを下回るトラックピッチで、0.4 $\mu$ m/ピットを下回るピット長の極めて微小なピットを高密度に形成することができる。したがって、例えば、直径12cmの基板を用いる場合には、現行のDVD-Rでは容易に達成できない、片面当りの記録容量が4.7GBを優に越え、画像情報及び音声情報を高品位テレビジョン並の画質で約2時間分記録できる極めて高密度の光記録媒体を実現できることとなる。

この発明による光記録媒体は、文字情報、画像情報及び音声情報を極めて高密度に書き込めるので、文書、データ及びコンピュータプログラムを記録・管理するための民生用及び業務用記録媒体として極めて有用である。この発明による光記録媒体を用い得る個々の業種と情報の形態としては、例えば、建設・土木における建築・土木図面、地図、道路・河川台帳、アパチュアカード、建築物見取図、災害防止資料、配線図、配置図、新聞・雑誌情報、地域情報、工事報告書など、製造における設計図、成分表、処方、商品仕様書、商品価格表、パーツリスト、メンテナンス情報、事故・故障事例集、苦情処理事例集、製造工程表、技術資料、デッサン、ディテール、自社作品集、技術報告書、検査報告書など、販売における顧客情報、取引先情報、会社情報、契約書、新聞・雑誌情報、営業報告書、企業信用調査、在庫一覧など、金融における会社情報、株価記録、統計資料、新聞・雑誌情報、契約書、顧客リスト、各種申請・届出・免許・許認可書類、業務報告書など、不動産・運輸における物件情報、建築物見取図、地図、地域情報、新聞・雑誌情報、リース契約書、会社情報、在庫一覧、交通情報、取引先情報など、電力・ガスにおける配線・配管図、災害防止資料、作業基準表、調査資料、技術報告書など、医療におけるカルテ、病歴・症例ファイル、医療関係図など、塾・予備校におけるテキスト、問題集、教育用資料、統計資料など、大学・研究所における学術論文、学会記録、研究月報、研究データ、文献及び文献のインデックスなど、情報における調査データ、論文、特許公報、天気図、データ解析記録、顧客ファイルなど、法律における判例など、各種団体における会員名簿、過去帳、作品記録、対戦記録、大会記録など、観光における観光情報、交通情報、地域情報など、マスコミ・出版における自社出版物のインデックス、新聞・雑誌情報、人物ファイル、スポーツ記録、テロップファイル、放送台本など、官庁関係における地図、道路・河川台帳、指紋ファイル、住民票、各種申請・届出・免許・許認可書類、統計資料、公共資料などが挙げられる。とりわけ、1回のみ書き込めるこの発明の光記録媒体は、記録情報が改竄されたり消去されてはならない、例えば、カルテや公文書などの記録保存に加えて、美術館、図書館、博物館、放送局などの電子ライブラリーとして極めて有用である。

この発明による光記録媒体のやや特殊な用途としては、コンパクトディスク、



デジタルビデオディスク、レーザーディスク、MD（光磁気ディスクを用いる情報記録システム）、CDV（コンパクトディスクを利用するレーザーディスク）、DAT（磁気テープを利用する情報記録システム）、CD-ROM（コンパクトディスクを利用する読取専用メモリ）、DVD-ROM（デジタルビデオディスクを利用する読取専用メモリ）、DVD-RAM（デジタルビデオディスクを利用する書込可能な読取メモリ）、デジタル写真、映画、コンピューターグラフィック、出版物、放送番組、コマーシャルメッセージ、コンピュータープログラム、ビデオソフト、オーディオソフト、ゲームソフトなどの編集、校正、さらには、大型コンピューター、カーナビゲーション用の外部プログラム記録手段としての用途が挙げられる。

以上においては、この発明による光吸収剤の光記録媒体の分野における用途として、書込光として波長450nm以下のレーザー光を用いる高密度光記録媒体への適用例を中心に説明してきた。しかしながら、光記録媒体の分野において、この発明の光吸収剤の用途は斯かる高密度光記録媒体だけではなく、CD-RやDVD-Rなどの現行の光記録媒体において、例えば、波長635乃至650nm又は775乃至795nmのレーザー光へ感度を有する他の有機色素化合物の1又は複数と組合せることによって、それらの光記録媒体における光吸収率や光反射率を調節したり補正するための材料としても有利に用いることができる。また、書込光として波長450nm以下のレーザー光を用いる有機穴あけ型光記録媒体へ適用する場合であっても、当該スチリル色素をして基板上へ直接ビットを形成せしめるのではなく、より長波長の、例えば、波長635乃至650nm又は775乃至795nmのレーザー光へ感度を有する他の有機色素化合物の1又は複数と組合せることによって、波長450nm以下のレーザー光による励起エネルギーを当該スチリル色素を介してこれらの有機色素化合物へ移動させ、もつて、後者の化合物を分解し、間接的にビットを形成してもよい。さらに言えば、この発明でいう光記録媒体とは、特定のスチリル色素が波長400nm以下に吸収極大を有し、400nm付近の可視光を実質的に吸収するという性質を利用する記録媒体全般を意味するものであって、有機熱変形型のもの以外に、例えば、有機色素化合物の光吸収に伴う発熱による発色剤と顕色剤との化学反応を利用す

る感熱発色方式や、基板の表面に設けられた微細にして周期的な凹凸パターンが斯かる発熱によって平坦化される現象を利用する、いわゆる、「蛾の目方式」のものであってもよい。

さらに、この発明のスチリル色素は波長 400 nm 以下に吸収極大を有し、400 nm 付近の可視光を実質的に吸収することから、斯かるスチリル色素を含んでなるこの発明の光吸収剤は、光記録媒体における用途に加えて、例えば、重合性化合物を可視光に露光することによって重合させるための材料、太陽電池を増感させるための材料、リソグラフィーにおける光吸収材料、青色域又は青紫色領域で発振する色素レーザーにおけるレーザー作用物質、さらには、諸種の衣料を染色するための材料としても極めて有用である。また、この発明の光吸収剤を、必要に応じて、紫外領域、可視領域及び／又は赤外領域の光を吸収する他の光吸収剤の 1 又は複数とともに、衣料一般や、衣料以外の、例えば、ドレープ、レース、ケースメント、プリント、ベネシャンブラインド、ロールスクリーン、シャッター、のれん、毛布、布団、布団側地、布団カバー、布団綿、シーツ、座布団、枕、枕カバー、クッション、マット、カーペット、寝袋、テント、自動車の内装材、ウインドガラス、窓ガラスなどの建寝装用品、紙おむつ、おむつカバー、眼鏡、モノクル、ローネットなどの保健用品、靴の中敷、靴の内張地、鞆地、風呂敷、傘地、パラソル、ぬいぐるみ及び照明装置や、例えば、ブラウン管ディスプレイ、液晶ディスプレイ、電界発光ディスプレイ、プラズマディスプレイなどを用いるテレビジョン受像機やパーソナルコンピュータなどの情報表示装置用のフィルター類、パネル類及びスクリーン類、サングラス、サンルーフ、サンバイザー、PET ボトル、貯蔵庫、ビニールハウス、寒冷紗、光ファイバー、プリペイドカード、電子レンジ、オープンなどの覗き窓、さらには、これらの物品を包装、充填又は収納するための包装用材、充填用材、容器などに用いるときには、生物や物品における自然光や人工光などの環境光による障害や不都合を防止したり低減することができるだけでなく、物品の色彩、色調、風合などを整えたり、物品から反射したり透過する光を所望の色バランスに整えることができる実益がある。

以下、この発明の実施の形態につき、実施例に基づいて説明する。

## 実施例 1 : スチリル色素

反応容器に 2, 3, 4-トリメチルチアソリウム=アイオダイド 4 g、4-シアノベンズアルデヒド 2 g、無水酢酸 20 ml 及びトリエチルアミン 0.6 ml をとり、攪拌しながら 80℃ で 1 時間反応させた後、反応混合物を冷却し、析出した粗結晶を採取し、エタノールで洗浄した。この粗結晶をクロロホルム/メタノール混液へ加熱溶解し、濾過し、濾液からクロロホルムを留去した後、冷却したところ、化学式 9 で表されるスチリル色素の黄色結晶が 1.1 g 得られた。常法により測定したところ、この結晶の融点は 261 乃至 263℃ であった。

光特性に優れた本例のスチリル色素は、光吸収剤として、光記録媒体をはじめとする多種多様な用途へ供することができる。

## 実施例 2 : スチリル色素

反応容器に 1, 2, 3, 3-テトラメチル-3H-インドレニウム=トシレート 6 g、3-ニトロベンズアルデヒド 3 g、エタノール 40 ml 及びトリエチルアミン 2 ml をとり、攪拌しながら 80℃ で 1 時間反応させた後、反応混合物を冷却し、析出した粗結晶を採取した。この粗結晶をクロロホルム/メタノール混液へ加熱溶解し、濾過し、濾液からクロロホルムを留去した後、冷却したところ、化学式 40 で表されるスチリル色素の黄橙色結晶が 3.4 g 得られた。常法により測定したところ、この結晶の融点は 233℃ であった。

光特性に優れた本例のスチリル色素は、光吸収剤として、光記録媒体をはじめとする多種多様な用途へ供することができる。

## 実施例 3 : スチリル色素

反応容器に 1, 2-ジメチルキノリウム=アイオダイド 5 g、2-ホルミルピリジン 2.2 g、エタノール 20 ml 及び微量のピペリジンを取り、攪拌しながら 80℃ で 20 分間反応させた後、反応混合物へ少量のアセトンを加え、冷却して析出した粗結晶を採取した。この粗結晶をエタノールを用いて再結晶したところ、化学式 34 で表されるスチリル色素の橙黄色結晶が 1.3 g 得られた。常法により測定したところ、この結晶の融点は 199 乃至 200℃ であった。

光特性に優れた本例のスチリル色素は、光吸収剤として、光記録媒体をはじめとする多種多様な用途へ供することができる。

## 実施例 4 : スチリル色素

実施例 3 の方法により得たスチリル色素 1 g をジメチルホルムアミド 10 ml へ溶解し、ヨードメチル 1 ml を加え、攪拌しながら 100℃ で 1 時間反応させた後、冷却して析出した粗結晶を採取した。この粗結晶をメタノールを用いて再結晶したところ、化学式 36 で表されるスチリル色素の橙赤色結晶が 0.8 g 得られた。常法により測定したところ、この結晶の融点は 222 乃至 223℃ であった。

## 実施例 5 : スチリル色素

反応容器に 1, 3-ジエチル-2-メチル-5, 6-ジクロロベンズイミダゾリウム=トシレート 3 g、4-ニトロベンズアルデヒド 1.1 g、エタノール 12 ml 及びピペリジン 0.24 ml をとり、攪拌しながら 80℃ で 1 時間反応させた後、反応混合物を冷却して析出した粗結晶を採取した。この粗結晶をメタノール/水混液へ加熱溶解し、濾過し、濾液を蒸留して略半量まで濃縮した後、冷却したところ、化学式 23 で表されるスチリル色素の黄色結晶が 1.7 g 得られた。常法により測定したところ、この結晶の融点は 287 乃至 290℃ であった。

光特性に優れた本例のスチリル色素は、光吸収剤として、光記録媒体をはじめとする多種多様な用途へ供することができる。

なお、この発明のスチリル色素は、構造によって仕込条件や収率に若干の違いはあるものの、化学式 1 乃至化学式 60 で表されるものを含めて、いずれも、実施例 1 乃至実施例 5 の方法によるか、あるいは、それらの方法に準じて所望量を調製することができる。

## 実施例 6 : スチリル色素の光特性

## &lt; 実施例 6-1 : スチリル色素の光吸収特性 &gt;

化学式 8、化学式 9、化学式 19、化学式 23、化学式 34、化学式 36、化学式 38、化学式 40 及び化学式 44 で表されるこの発明のスチリル色素につき、常法にしたがって、メタノールへ溶解したときの可視吸収スペクトルと、ガラス板上へ製膜したときの可視吸収スペクトルをそれぞれ測定した。併行して、化学式 61 で表される公知の類縁化合物につき、同様にして、溶液状態及び薄膜状

態における可視吸収スペクトルをそれぞれ測定した。結果を表 1 に纏めるとともに、化学式 8、化学式 36 及び化学式 61 で表されるスチリル色素の溶液状態及び薄膜状態における可視吸収スペクトルをそれぞれ第 1 図乃至第 3 図に示す。

化学式 61 :

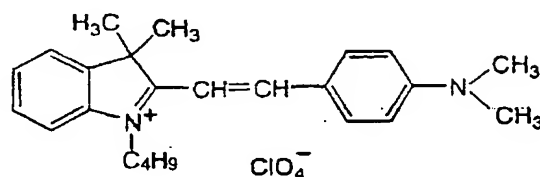


表 1 :

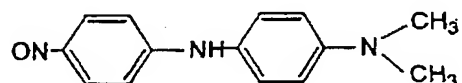
スチリル色素	吸収極大 (nm)		備 考
	溶液状態	薄膜状態	
化学式 8	354	354	本発明
化学式 9	350	368	本発明
化学式 19	359	366	本発明
化学式 23	334	346	本発明
化学式 34	364	376	本発明
化学式 36	346	357	本発明
化学式 38	375	430	本発明
化学式 40	371	383	本発明
化学式 44	372	405	本発明
化学式 61	550	542, 574	対 照

第 3 図の可視吸収スペクトルに見られるとおり、化学式 61 で表される公知の類縁化合物は溶液状態においても薄膜状態においても 400 nm より長波長に吸収極大を有する。これに対して、第 1 図、第 2 図及び表 1 の結果に見られるとおり、この発明のスチリル色素の多くは、溶液状態においても薄膜状態においても波長 400 nm 以下に吸収極大を示し、長波長側の吸収端は薄膜状態において 450 nm 付近まで延展していた。このことは、この発明のスチリル色素が、公知の類縁化合物とは違って、薄膜状態において波長 450 nm 以下のレーザー光、とりわけ、波長 350 乃至 450 nm のレーザー光へ感度を有し、これを実質的に吸収することを物語っている。

# <実施例 6 - 2 : スチリル色素の耐光性>

化学式 9、化学式 19、化学式 23、化学式 34、化学式 36、化学式 38、化学式 40 及び化学式 44 で表されるこの発明のスチリル色素 15 mg を T F P 3 ml へ加え、さらに、耐光性改善剤として、現行の光記録媒体に用いられている化学式 62 で表されるニトロソジフェニルアミン 2 mg を加え、室温下にて超音波を 5 分間印加して溶解させた。その後、常法にしたがって、研磨したガラス基板 (5 cm × 5 cm) の片面へ溶液を一定量滴下し、基板を 1,200 rpm で 1 分間回転させることによって基板上へ均一に塗布した後、温風及び冷風をこの順序で送風して乾燥させることによってガラス基板上へ薄膜を形成させた。

化学式 62 :



次いで、スチリル色素を塗布したガラス基板の波長 400 nm における光透過率 (T<sub>0</sub>) を測定した後、基板を 500 W キセノンランプから 7 cm 隔てた位置へ固定し、基板へ冷風を送風しながら、キセノンランプへ 25 分間露光した。その後、直ちに、波長 400 nm における光透過率 (T) を再度測定し、これらの光透過率 T 及び T<sub>0</sub> をスチリル色素ごとに数式 1 へ代入してスチリル色素の残存率 (%) を計算した。併行して、スチリル色素ごとに耐光性改善剤を省略する系を設け、これらを上記と

数式 1 :

$$\text{色素残存率(\%)} = \frac{100 - T}{100 - T_0} \times 100$$

表 2 :

スチリル色素	色素残存率 (%)	
	耐光性改善剤有	耐光性改善剤無
化学式 9	91.1	44.8
化学式 19	76.0	45.9
化学式 23	96.6	45.6
化学式 34	90.0	86.1
化学式 36	99.9	99.0
化学式 38	93.4	30.0
化学式 40	97.6	96.0
化学式 44	87.1	61.0

表 2 の結果に見られるとおり、耐光性改善剤を省略した系においては、僅か 2 5 分間の露光によって最大 70 % のスチリル色素が変化し、当初の光吸収能を発揮し得なくなっていた。これに対して、化学式 62 で表されるニトロソ化合物を共存せしめた系においては、76 % を上回るスチリル色素が露光によって変化することなく残存していた。これらの結果は、自然光や人工光などへの露光によるこの発明のスチリル色素の望ましくない変化を抑制するのに、耐光性改善剤が有効であることを物語っている。

#### 実施例 7 : 光記録媒体

T F P へ光吸収剤として化学式 8、化学式 9、化学式 19、化学式 23、化学式 34、化学式 36、化学式 38、化学式 40 及び化学式 44 のいずれかで表されるこの発明のスチリル色素を濃度 3.0 % (w/w) になるように加え、さらに、耐光性改善剤として化学式 62 で表されるニトロソ化合物を濃度 0.35 % (w/w) になるように添加し、暫時加熱した後、超音波を印加して溶解した。常法にしたがって、この溶液を膜濾過し、トラック内周へ同期信号並びにトラック及びセクターの番地を表示する凹部を射出成形により転写しておいたアクリル製のディスク状基板 (直径 12 cm) の片面へ回転塗布し、乾燥して厚さ 200 nm の記録層を形成した。その後、基板へ銀を 100 nm の厚さになるように蒸着して記録層へ密着する反射層を形成し、さらに、その反射層へ公知の紫外線硬

化樹脂（商品名『ダイキュアクリアSD1700』、大日本インキ化学工業株式会社製造）を均一に回転塗布した後、光照射して反射層へ密着する保護層を形成して9種類の光記録媒体を作製した。

本例の光記録媒体は、いずれも、発振波長450nm以下のレーザー素子を用いることによって大量の文書情報、画像情報及び音声情報を高密度に書き込むことができる。

#### 産業上の利用可能性

以上説明したとおり、この発明は新規なスチリル色素と、その産業上有用な特性の発見に基づくものである。この発明のスチリル色素は波長400nm以下に吸収極大を有し、400nm付近の可視光を実質的に吸収することから、斯かる性質を具備する有機化合物を必要とする、例えば、光記録媒体、光化学的重合、色素レーザー、太陽電池、リソグラフィー及び染色をはじめとする諸分野において多種多様の用途を有する。とりわけ、斯かるスチリル色素のうちでも、薄膜状態において波長450nm以下のレーザー光へ感度を有するものは、DVD-Rなどの高密度光記録媒体の記録層を構成する材料として極めて有用である。

斯かるスチリル色素を含んでなり、書込光として波長450nm以下のレーザー光を用いるこの発明の光記録媒体は、光吸収剤としてポリメチン色素を用い、波長635nm又は650nmのレーザー光により書き込む現行のDVD-Rと比較して、光記録媒体の限られた記録面により微小なピットをより小さなトラックピッチで高密度に形成することができる。したがって、この発明による光記録媒体を用いるときには、1枚の光記録媒体へ文字情報、画像情報及び音声情報を著しく高密度且つ大量に記録できることとなり、その結果として、情報記録に要する1ピット当りの価格を大幅に下げたり、静止画はもとより、大記録容量を必要とする動画を長時間記録できる実益がある。

斯くも有用なスチリル色素は、活性メチル基又は活性メチレン基のいずれかを有する含窒素複素環化合物の第四級アンモニウム塩とアルデヒド化合物とを反応させる工程を経由するこの発明の方法により、所望量を容易に製造することができる。

斯くも顕著な作用効果を奏するこの発明は、斯界に貢献すること誠に多大な、



意義のある発明であると言える。

【図面の簡単な説明】

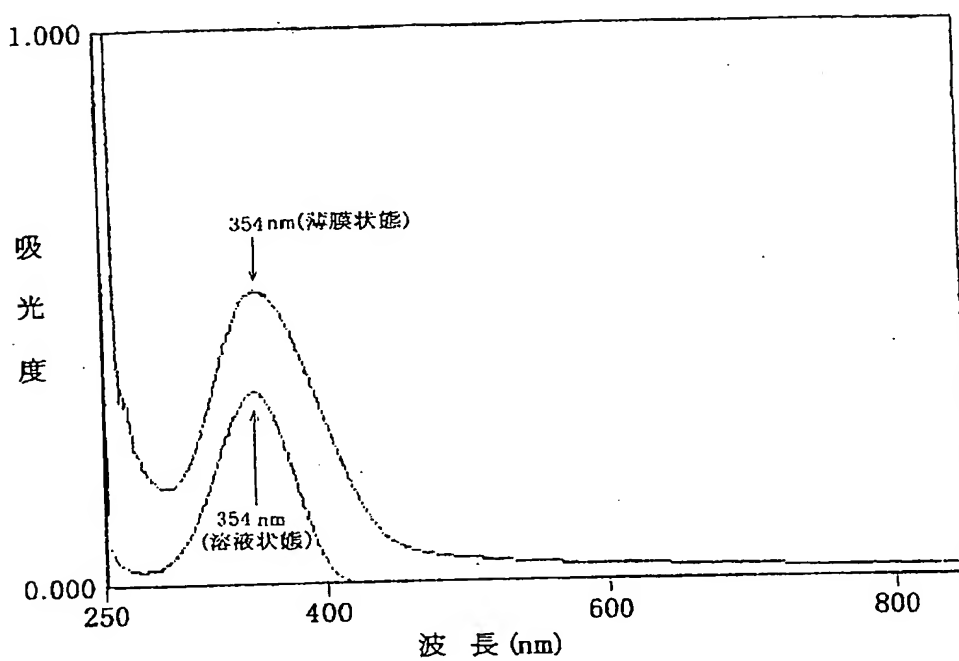
第1図は、この発明によるスチリル色素の溶液状態及び薄膜状態における可視吸収スペクトルである。

第2図は、この発明による別のスチリル色素の溶液状態及び薄膜状態における可視吸収スペクトルである。

第3図は、公知の類縁化合物の溶液状態及び薄膜状態における可視吸収スペクトルである。

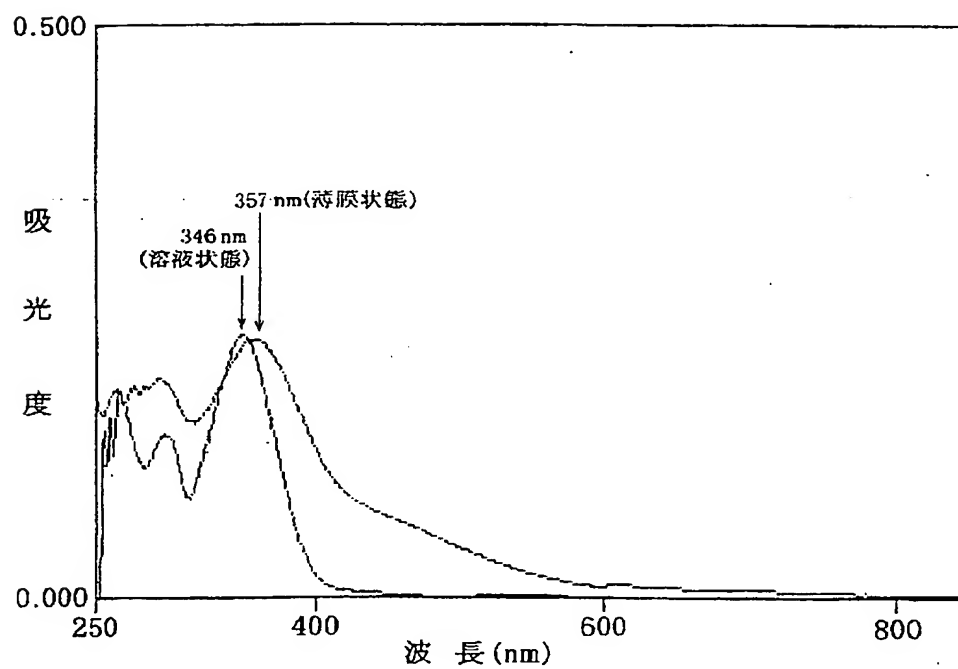
【図1】

第 1 図



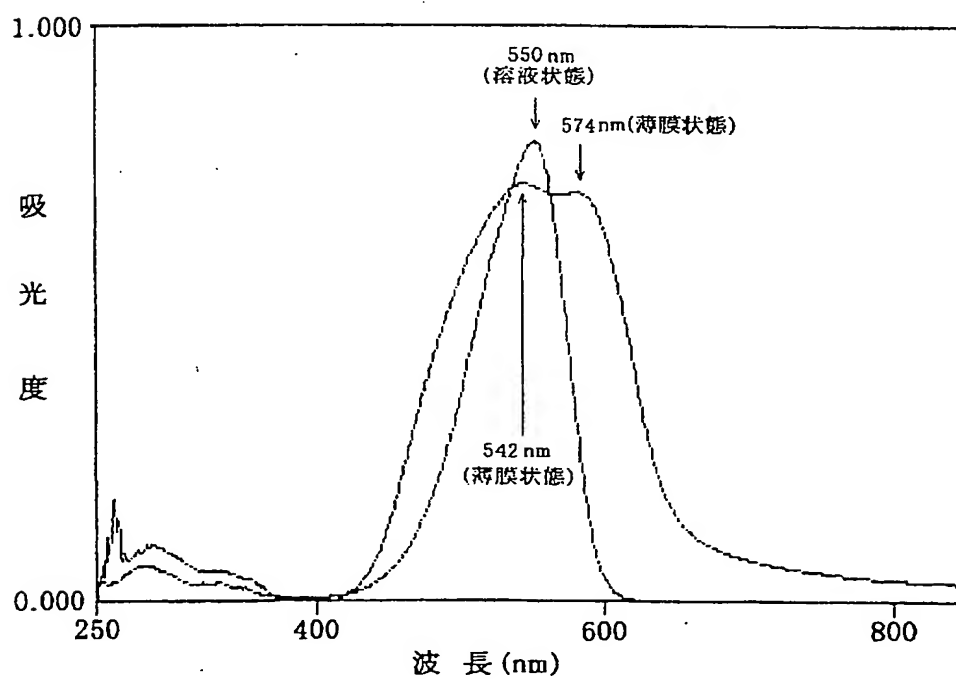
[ 図 2 ]

第 2 図



[ 図 3 ]

第 3 図



## [ 国 際 調 査 報 告 ]

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 0 0 / 0 8 2 9 8	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))			
Int. Cl. 1 C09B23/00, G11B7/24, B41W5/26			
B. 調査を行った分野			
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))			
Int. Cl. 1 C09B23/00, G11B7/24, B41W5/26			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの			
国際調査で利用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
X	JP, 10-324065, A (富士写真フイルム株式会社) 8. 12月. 1998 (08. 12. 98) (ファミリーなし)	1-14	
X A	JP, 6-134291, A (カシオ計算機株式会社) 17. 5月. 1994 (17. 05. 94) (ファミリーなし)	1-4, 14 5-13	
X	JP, 61-137774, A (キャノン株式会社) 25. 6月. 1986 (25. 06. 86) (ファミリーなし)	1-14	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願			
の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 0 6 . 0 4 . 0 1		国際調査報告の発送日 1 7.04.01	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (I S A / J P) 郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5 東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号		特許庁審査官 (権限のある職員) 本堂 裕司 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 4 3	

国際調査報告		国際出願番号 PCT / JP 00 / 08298
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 56-15485, A (学校法人東京電機大学) 10. 4月. 1981 (10. 04. 81) (ファミリーなし)	1-14
X A	EP, 68876, A1 (EASTMAN KODAK COMPANY) 5. 1月. 1983 (05. 01. 83) & JP, 58-17164, A & US, 4577024, A	1-8, 14 9-13
X	GB, 2149930, A (Canon Kabushiki Kaisha) 19. 6月. 1985 (19. 06. 85) & JP, 4-27959, B2 & US, 4766047, A	1-14

---

(注) この公表は、国際事務局 (W I P O) により国際公開された公報を基に作成したものである。

なおこの公表に係る日本語特許出願 (日本語実用新案登録出願) の国際公開の効果は、特許法第 1 8 4 条の 1 0 第 1 項 (実用新案法第 4 8 条の 1 3 第 2 項) により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。